

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ⑫ 特許公報(B2)

平5-49692

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 F 214/20  
234/02

識別記号

MKL  
MNW

庁内整理番号

9166-4 J  
7242-4 J

⑭公告 平成5年(1993)7月27日

発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 パーフルオロジオキソールの共重合体

前置審査に係属中

⑯特 願 平2-336839

⑰公 開 平3-179009

⑱出 願 昭57(1982)11月17日

⑲平3(1991)8月5日

⑳特 願 昭57-200509の分割

優先権主張

㉑1981年11月19日㉒米国(US)㉓323096

⑳発 明 者

エドワード・ヌーナ  
ン・スクワイアアメリカ合衆国ペンシルベニア州19342グレンミルズ・ア  
ールディー2・ポストオフィスボックス 120

㉑出 願 人

イー・アイ・デュボ  
ン・デ・ニモアス・ア  
ンド・カンパニーアメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット  
ストリート 1007

㉒代 理 人

弁理士 小田島 平吉 外1名

審 査 官

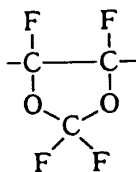
谷 口 浩 行

1

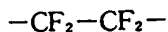
2

## ㉔特許請求の範囲

1 式



の繰り返し単位及び式



の繰り返し単位から成り、該パーフルオロー1, 3-ジオキソール単位の含量が12モル%以上であり、230℃における熔融粘度が $1.4 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^4$  Pasであり、フィルム形成性の分子量を有することを特徴とする無定形の共重合体。

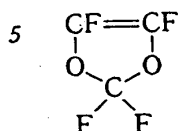
2 124~135℃のガラス転移温度を有する特許請求の範囲第1項記載の共重合体。

## 発明の詳細な説明

本発明はパーフルオロー1, 3-ジオキソール(以下では時々パーフルオロジオキソール又はPD 20と称する)の共重合体に関するものである。

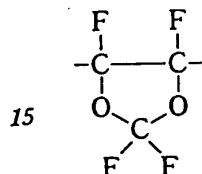
パーフルオロ(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)及びそれらの重合体類はレスニツク

(Resnick)の米国特許3865845及び3978030から知られているが、該系の最も簡単なものである下式(1)中に示されているPDは報告されていない:



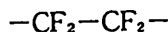
(1)

本発明に従うと、パーフルオロー1, 3-ジオキソールの共重合体が提供される。詳しくいえば、本発明によれば、式



15

の繰り返し単位及び式



の繰り返し単位から成り、該パーフルオロー1, 3-ジオキソール単位の含量が12モル%以上であり、230℃における熔融粘度が $1.4 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^4$  Pasであり、フィルム形成性の分子量を有す

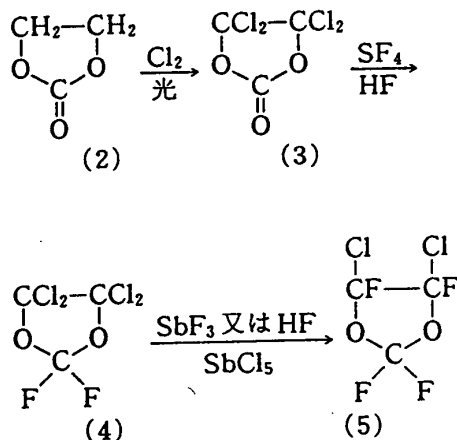
(2)

4

3

ることを特徴とする無定形の共重合体が提供される。なお、以下の説明においては、参考のため、PDのホモ重合体及び三元共重合体にも言及される。

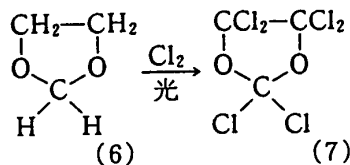
PDは簡便には、下記の反応順序に示されている如きエチレンカーボネートから4段階で製造できる：



$\xrightarrow{\text{Mg}}$  (1)

すなわち、エチレンカーボネート(2)を光の存在下で塩素化してテトラクロロエチレンカーボネート(3)とし、それを弗化水素の存在下で四弗化硫黄を用いて弗素化して4, 4, 5, 5-テトラクロロ-2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン(4)とする。この化合物を五塩化アンチモンの存在下で三弗化アンチモン又は弗化水素と反応させて4, 5-ジクロロ-2, 2, 4, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキソラン(5)を生成し、それをマグネシウムを用いて脱塩素化してPD(1)とする。この最後の段階は好適には塩化水銀及びヨウ素の存在下で行なわれる。

他の合成工程は1, 3-ジオキソラン(6)を用いて開始され、それを過塩素化してヘキサクロロ-1, 3-ジオキソラン(7)とし、次にSbCl<sub>5</sub>の存在下で三弗化アンチモン又は弗化水素のいずれかを用いて弗素化して(5)とし、それを次に前記の如く脱塩素化する。この反応順序を以下に示す：



$\xrightarrow[\text{SbCl}_5]{\text{SbF}_3 \text{ 又は } \text{HF}}$  (5)  $\xrightarrow{\text{Mg}}$  (1)

パーフルオロジオキソールは約0℃で沸騰する気体である。その毒性は未知であるため、それは健康有害物質として処理すべきである。さらに、それは空気中での約5~40%の容積濃度において可燃性である。

PDはテトラフルオロエチレン (TFE) と共に丈夫な結晶性共重合体を生成し、それは電気及び電子装置中で誘電体として適している。これらの共重合体中のPD含有量は、核磁気共鳴 (NMR) 分光器により測定して1以下~約12モル%の範囲である。PD含有量が約12モル%を越えると、そのTFEとの共重合体は無定形となりはじめる。それらは化学物質、汚れ及び気候に耐性のあるコーティング及び製造中で使用できる。

PDをTFE及び第三のエチレン系不飽和単量体と共重合することが時には有利である。そのような第三の単量体は特にオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレンもしくはブテン-1；フルオロオレフィン、例えば弗化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンもしくはクロトリフルオロエチレン；又は官能基を有する単量体、例えばパーフルオロ (アルキルビニルエーテル)、メチル3-[1-[ジフルオロ [(トリフルオロエチル) オキシ] メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノエート及び2-[1-[ジフルオロ [(トリフルオロエチル) オキシ] メチル] 1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホンフルオリド、である。

共重合体中の第三の単量体の存在は、TFEのPDがオレフィンにより部分的に置換されるときに共重合体の費用を低下させることができる。それは共重合体の性質を例えば結晶性から無定形へ又は非弾性から弾性へ変化させることもできる。最後に、第三の単量体は官能基、例えばフルオロスルホン又はメトキシカルボニル、の導入を可

5

能する。

特定の第三の単量体並びに全共単量体の相対的割合により、三元共重合体は結晶性であることも又そうでないこともできる。単量体の相対的割合から三元共重合体の結晶性を予測できる限界に関する絶対的数値線はない。一般的指標として、TFEの割合が増すにつれて三元共重合体の結晶性は増加する。さらに、PDの割合が12モル%より相当低い無定形三元共重合体並びにそれが12モル%よりかなり高い結晶性三元共重合体を得ることもできる。

従ってPDとTFE及び他の単量体との三元共重合体はコーティング中での、高性能エラストマー及びプラスチック中での、並びに他の官能基を有する重合体への中間生成物としての、広範囲の用途を有する。

PDと、TFE以外の単量体との二元共重合体も可能であるが、必ずしも全てのエチレン系不飽和単量体が、第三の単量体の不存在下ではPDと共重合するわけではない。例えば、 $\alpha$ -オレフィン類はPDとの二元共重合体を生成しないが、フルオロオレフィン類及び官能基を有する単量体類、例えばPDの三元共重合体に関して上記されているもの、はPDと共重合して二元共重合体を生成する。そのような好適な共重合体は、PD二元共重合体中、並びにPD及びTFEとの三元共重合体中の両方において、弗化ビニリデンである。

PDとTFE及び他のエチレン系不飽和単量体との共重合体は工業的用途を見出されているほとんど全ての三元共重合体であるが、PDと他のエチレン系不飽和単量体との三元共重合体も製造でき、そして本発明はPDと共重合可能な単量体の特定の型又は数の使用に限定されるものではない。明らかに、実際的な理由のために、重合を多すぎる数の単量体を用いて行なうことは望ましくないが、このことは本発明の限定ではなく単に実用上の限定にすぎない。

PDの製造における最終段階である4, 5-ジクロロ-2, 2, 4, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキソラン(5)の脱塩素化は好適にはテトラヒドロフラン溶液中で行なわれる。PD及び65~66°Cで沸騰するテトラヒドロフランの沸点の間の大きな差異にもかかわらず、少量の(約1%以下)テトラヒドロフランが、蒸留されたPD中に

6

普通存在している。PDを、例えば水性抽出及びその後の回転帯カラム上での蒸留によりさらに精製するときには、それはほぼ室温~約-5°Cの温度において瞬間的に重合する傾向を有する。高度に精製されたPDはドライアイス容器中ですら瞬間的に重合する。PDホモ重合体は無定形固体である。少量の、例えばPDの重量の2%以下の、テトラヒドロフランの存在下で製造するときには、それらは約84~92°Cの範囲内のガラス転移温度T<sub>g</sub>を有するが、テトラヒドロフランの不存在下で制御されたホモ重合体は約172~179°C及び212°Cにおける2種のT<sub>g</sub>を有する。

PD無定形ホモ重合体及び共重合体は弗化水素反応用の反応器の表面仕上げ(glazing)に有用である。PDの無定形ホモ重合体及び無定形もしくは結晶性共重合体は自己支持性フィルムを生成し、そしてほとんどの化学物質に対して不活性でありかつ汚れ及び氣候抵抗性であるコーティング及びライニング用にそして電気及び電子装置用の誘電体として使用できる。

室温において控え目な量の、例えばPDの重量の10~100%の、テトラヒドロフランと共に放置したときに、PDは低分子量重合体を形成し、それは油又は液体である。それらは例えば水圧液、潤滑剤及び熱光換媒体の如き用途において適している。

本発明をそのある典型的態様の下記の実施例により説明する。全ての部数、割合及び百分率は断わらない限り重量による。

### PDの合成

#### a テトラクロロエチレンカーボネート(3)

スタラー、温度計、気体流入管、及びドライアイスコンデンサが上についている水コンデンサを備えた1000mlのひだつきフラスコに352.4g(4モル)の融解されたエチレンカーボネートを充填した。装置に窒素を攪拌しそして50°Cに加熱しながら流し入れた。窒素を止めた後に塩素を急速な速度で加え、そして溶液が黄色になったときに太陽灯を点灯した。塩素流及び光の強さを溶液が黄色を保つように調節しそして最初の2~3時間の塩素中に温度は80°Cを越えなかつた。その後、温度は100~120°Cに上昇できた。

定期的に、反応混合物の試料をガスクロマトグラフィにより分析した。ガスクロマトグラフィ

が、不完全に塩素化された中性生成物が、生成物中に存在しないことを示すまで塩素化を続けた。生成物を水アスピレーター上で減圧下で蒸留した。塩素及び塩化水素の除去後に高真空ポンプを用いて蒸留を続けることができた。

テトラクロロエチレンカーボネートは約666Paにおいて46°Cで沸とうした。純粋な生成物は94%程度の収率で回収された。

b 4, 4, 5, 5-テトラクロロ-2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン(4)

360mlの“Hastelloy” Cシーカー管に113g (0.5モル) のテトラクロロエチレンカーボネートを充填し、窒素下で密封し、ドライアイスアセトン混合物中で冷却し、真空にし、窒素を流し入れ、再び真空にし、そして18g (0.9モル) の弗化水素及び194g (1.8モル) の四弗化硫黄を充填した。管を200°Cで10時間攪拌した。管を次に氷水浴中で急冷し、そしてその後ゆつくりと排気して過剰のSF<sub>4</sub>及びHFを除いた。生成物を管から湿水中に投入しそして一日放置した。ポリエチレン分離ろうと中で有機相を水相から分離し、次に炭酸カリウムの30%水溶液と共に攪拌して遊離酸を中和した。生成物を炭酸カリウム上で乾燥しそして減圧において蒸留した。それは126°Cで大気圧において沸騰した。4, 4, 5, 5-テトラクロロ-2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソランの最良の収率は73%であつた。赤外スペクトル及び核磁気共鳴 (NMR) スペクトルがこのジオキソランの化学構造(4)を支持した。第1図に、その赤外吸収スペクトルチャートを示す。

c 4, 5-ジクロロ-2, 2, 4, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキソラン(5)

機械的スタラー、小さいドライアイストラップが上についている水コンデンサ、窒素泡立て器及び温度計を備えている500mlの三首のほうけい酸塩丸底フラスコに193g (1.08モル) のSbF<sub>3</sub>、124g (0.415モル) のSbCl<sub>3</sub>及び99g (0.4モル) の4, 4, 5, 5-テトラクロロ-2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソランを充填した。攪拌されている反応物を激しく攪拌しながら7時間にわたって加熱還流した。

フラスコの内容物を約130Paまで下げられた減圧において蒸留の終りではフラスコをわずかに加熱しながら残存固体アンチモン塩から直接蒸留し

た。蒸留物を次に10mlずつの21%水性塩酸で2回抽出し、その後それを固体のK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>又は分子ふるいから蒸留した。

最良の収率は90%以上であつたが、収率は不定であつた。純粋な生成物は大気圧において46°Cで沸騰した。赤外線及びNMR分析はこのジオキソランの化学構造を支持した。第2図に、その赤外吸収スペクトルチャートを示す。

d パーフルオロジオキソール (PD) (1)

磁気スタラー、温度計、注射針入口、並びに一連のステンレス鋼シリンドラー捕集器と窒素泡立て器につながっている水コンデンサ及びドライアイスコンデンサが上についた蒸留カラムを備えた2本の側腕つきの300ml蒸留フラスコに7.3g (0.3モル) のマグネシウム片、0.2g (0.00074モル) の塩化水銀 (mercuric chloride)、0.2g (0.00079モル) のヨウ素及び80ml (1モル) のテトラヒドロフランを充填した。

混合物を約60~65°Cに加熱すると、混合物の色は赤色から灰色に変化した。4, 5-ジクロロ-2, 2, 4, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキソール (21.5g、0.1モル) を注射針を通して0.24ml/分の速度でフラスコ中にポンプで加えた。約4mlの添加後に、混合物は濃くなり、そして反応熱はドライアイスコンデンサ中で激しく還流を生じるのに充分であつた。生成物であるパーフルオロジオキソールを混合物から約-5~-+5°C (頭部温度) において蒸留しそしてそれをステンレス鋼シリンドラー中に集めた。第3図に、気体状の生成物の赤外吸収スペクトルチャートを示す。

粗製PDはそれをゆつくりと炭酸カリウムの冷たい2%水溶液中及び冷水中に通してテトラヒドロフラン及び他の水溶性不純物を除去し、次に精製されたPDをドライアイス温度に保たれているガラス容器中に集めることにより精製できた。PDは1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン中に最も良く溶解されそして必要となるまで低温で溶液中に保たれていた。溶液は重合反応で使用できた。

パーフルオロジオキソールの他の合成法

(a) ヘキサクロロ-1, 3-ジオキソラン(7)

温度計、気体流入管並びに乾燥塔及びその次に水スクラッパーにつながっているドライアイスコ

ンデンサが上についている水コンデンサを備えた300mlのひだつきの三首ほうけい酸塩フラスコに37g (0.5モル) の1, 3-ジオキソラン及び200g (1.07モル) の1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンを充填した。系に窒素を流し入れた後に、塩素ガスをフラスコ中に19°Cにおいて加えた。次に溶液に水銀蒸気紫外線灯を照射した。塩素流の速度は溶液が常時黄色であるようなものであり、そして照射強度は塩素化の最初の2~3時間中に温度が35°C以上の上昇しないように調節された。塩素化は最高温度を44~50°Cの間に保ちながら21時間にわたって続けた。1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン並びに少量の塩素及び塩化水素を水アスピレーターで蒸留除去した。粗生成物を少量のテトラヒドロフランを含有している蒸留水で抽出し、次に再び水で抽出し、最後に固体の炭酸カリウムと共に撹拌した。生成物を次に約133Paの圧力及び29°Cの温度において蒸留して52.8g (7) を生成した。赤外吸収スペクトルはこのジオキソランの化学構造と一致した。

(b) 4, 5-ジクロロ-2, 2, 4, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキソラン(5)

#### 第一法

機械的スタラー、温度計及びドライアイストラップと連結している還流コンデンサを備えた250mlの三首丸底フラスコに107.3g (0.6モル) の三弗化アンチモン及び69.4g (0.232モル) の五塩化アンチモンを充填した。混合物を撹拌しそして28g (0.1モル) のヘキサクロロ-1, 3-ジオキソランをフラスコ中に注射器により加え、フラスコを55°Cに加熱したが温度は徐々に49°Cに下がった。加熱を7時間続けた。生成物を室温及び約290Paまで徐々に下がる圧力において短かいピグレーカラムを通して蒸留しそしてドライアイスで冷却されている受器中に集めた。蒸留物を5mlずつの21%水性塩酸で2回抽出しそして減圧下で固体炭酸カリウムから再蒸留して6.9gの透明な無色の液体生成物を与えた。その赤外線スペクトル及びNMRスペクトルは(5)の化学構造と一致した。

#### 第二法

330mlの“Hastelloy” Cシエーカー管に無水条件下で81.3g (0.33モル) の4, 4, 5, 5-

テトラクロロ-2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソ、9.0g (0.03モル) のSbCl<sub>5</sub>及び20g (1モル) の弗化水素を充填した。管を70°Cに加熱しそして7時間にわたって機械的に撹拌した。室温に冷却した後に生成物を蒸留水で洗浄し、次に炭酸ナトリウムの10%水溶液で洗浄し、そして最後に蒸留して19.5gの透明な無色の液体生成物を生成した。ガスクロマトグラフィは、この生成物の67%が希望する4, 5-ジクロロ-2, 2, 4, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキソラン(5)であるが約25%が4, 4, 5-トリクロロ-2, 2, 5-トリフルオロ-1, 3-ジオキソランでありそして約8%は他の物質でありそのほとんどは高沸点であることを示した。大気圧において46°Cで沸とうするジオキソラン(5)を分別蒸留によりトリクロロトリフルオロジオキソラン(沸点83~84°C)及び他の不純物から分離し、その不純物は機分からの未変化の出発ジオキソラン(4)も含んでいた。

(c) パーフルオロ-1, 3-ジオキソール(1)

“PDの合成”、段階(d)のところで記されているのと同じ脱塩素化方法を使用した。

PDとTFEの無定形共重合体(実施例)

110mlのステンレス鋼シエーカー管に120g (0.64モル) の1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、7.0g (0.049モル) のPD、0.015g (0.000046モル) のパーフルオロプロピオニルパーオキシド、0.08mlのシクロヘキサン及び3g (0.03モル) のTFEを充填した。管を50°Cで1時間そして55°Cで1時間撹拌した。内容物を冷却しそして取り出した後に、未変化の単量体及び1, 1, 2-トリフルオロエタンを蒸留除去し、そして管中に残っている重合体を真空炉中に110°Cで乾燥した。収量は4.7gの無色の物質(47%転化)であり、それはNMR分光器により81.7モル%のPD及び18.3モル%のRFEの共重合体であることが見出された。それは135°CのTgを有し、その230°Cの熔融粘度は $1.42 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であつた。

PDとTFEの別の無定形共重合体は同一技術により異なる割合の出発単量体からそして異なる転化率で得られた。下表はこれらの実験をまとめたものである。

表

1

単量体				重合体		
PD モル%	TFE モル%	転化率 %	PD モル%	TFE モル%	Tg°C %	溶融粘度(230°C におけるPa・s)
100	0	82	100	0	173212	—
61.8	38.2	47	81.7	18.3	135	$1.42 \times 10^3$
55.0	45.0	56	75	25	124	$5.8 \times 10^3$
62.7	37.3	60	76.1	23.9	125	$2.68 \times 10^4$
64.4	35.6	65	—	—	131	$3.0 \times 10^4$
59.0	41.0	46	—	—	130	$1.4 \times 10^3$

下記の物理的性質を表1の76.1/23.9PD/TFE共重合体に関して23°C/50%相対湿度において測定した。

表2

モジュラス (MPa)  
 応力/ひずみ曲線から 1703  
 応力 (MPa) ASTM D1708  
 歩どまり  
 最大  
 破壊  
 ひずみ (%) ASTM D1708  
 歩どまり  
 破壊

15 させた。その重さは6.2gであつた。上記の弗素化段階は、重合体の溶媒中の濾過の難しい懸濁液を破壊するために必要であつた。重合体は異なる熱分析により測定された309°Cの融点を有しそして380°Cにおける $6.8 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の溶融粘度を有していた。

この技術によりPDとTFEの他の結晶性共重合体を製造した。それらの融点は306~326°Cの範囲内であつた。全ての場合、共重合体中に加えられているPDの量は約12モル%以下であつた。PDの量はこの値を越えて増加したときには共重合体は相当又は完全に無定形であつた。

309°Cで溶融する共重合体を380°Cで圧縮して薄膜とした。この膜の引張り性をパーフルオロアルコキシ側鎖を有するフルオロカーボン共重合体である市販の樹脂の“Teflon” PFA350から製造されたフィルムのものと比較した。結果を下表に示す：

表 3

下記の重合体

TFE/PD “Teflon” PFA350

	309	306
融点 (°C)		
応力 (MPa)		
歩どまり	15.2	15.2
最大	23.4	23.4
破壊	23.4	23.4
ひずみ (%)		
歩どまり	4.9	20.7
破壊	210.4	326.3

40 表からわかる如く、本発明のTFE/PD共重合体は市販の樹脂と同じ引張り強さを有するがそれより低い伸びを有していた。

PD、弗化ビニリデン及びTFEの弾性三元共重合体 (参考例)

これらの無定形パーフルオロジオキソール共重合体に関するモジュラス及び応力値は他のパーフルオロカーボン樹脂に関して文献中に報告されているものより高い。さらに、これらの共重合体は顕著な切断抵抗性及びパーフルオロカーボン樹脂用の低いクリープ特性を有し、そのためにそれらは電気絶縁体中及び種々の機械的部品中で使用される。

PDとTFEの結晶性共重合体 (参考例)

110mlステンレス鋼シェーカー管に110g (0.59モル) の1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、1.5g (0.01モル) のPD、0.03g (0.000075モル) のビス (4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、及び10g (0.1モル) のTFEを充填した。管を55~65°Cで3時間攪拌した。重合されていない単量体を取り出しそして重合体懸濁液を355mlステンレス鋼シェーカー管に移し、それに0.2gの水を充填しそして25容量%の弗素及び75容量%の窒素の混合物を用いて1.1MPaに圧力をかけた。管を200°Cで8時間攪拌した。冷却後に透明な溶媒を傾斜

110ml ステンレス鋼シエーカー管に100gの1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン、2.0gのPD、0.02gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、6.0gの弗化ビニリデン及び5.0gのTFEを充填した。重合を常圧下で55°~65°Cにおいて3時間行なつた。冷却後に、管の内容物を蒸留器に移し、未変化の単量体及びトリクロロトリフルオロエタンの蒸留除去後に5.1gの白色の固体重合体を得られた。重合体の一部分を230°Cで圧縮成形して、薄い、丈夫な、弾性の、透明な、自己支持性フィルムを与えた。

PD、エチレン及びTFEの結晶性三元共重合体 (参考例)

110ml ステンレス鋼シエーカー管に100gの1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン、1.0gのPD、0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、1.0gのエチレン及び12gのTFEを充填した。攪拌されている管を常圧下で3時間にわたつて55°~65°Cに加熱した。重合後に、トリクロロトリフルオロエタン及び未変化の単量体を蒸留除去すると、9.8gの白色の結晶性固体が残つた。この重合体を350°Cで圧縮成形して薄く丈夫なプラスチックフィルムとした。

PD、2-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル) オキシ] メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホンフルオリド及びTFEの無定形三元共重合体 (参考例)

100ml ステンレス鋼シエーカー管に、100gの1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン、0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、4gのPD、10gのTFE、及び1gの2-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル) オキシ] メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホンフルオリドを充填した。管を攪拌しそして重合を常圧下で55°~65°Cにおいて3時間行なつた。未変化の単量体及びトリクロロトリフルオロエタンを蒸留除去した後に、10.2gの白色の顆粒状の固体重合体を得られた。この重合体を230°Cで圧縮成形して薄く丈夫な透明フィルムとした。重合体は結晶性

の融点を有さず従つて無定形であつた。

PDのホモ重合体 (参考例)

(a) 110mlのステンレス鋼シエーカー管に120gの1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、0.02gのパーフルオロプロピオニルパーオキシド及び6.2gのPD(水スクラビングにより精製)を充填し、そして攪拌しながら3時間にわたつて50~55°Cに加熱した。室温に冷却した後に管をとり出し、溶媒を蒸留除去し、そして固体を真空炉中で110°Cで乾燥すると5.1gのホモ重合体を与え、それは173°C及び212°CでTgを示した。結晶性融点の不存在及びX線分析は重合体が無定形であることを示した。PDホモ重合体を340°Cで圧縮成形してフィルムとし、それは23°C/50%相対湿度で測定された下記の引張り強度を有していた:

表 4:

モジュラス (MPa)	
応力/ひずみ曲線から	1373
応力 (MPa) ASTM D1708	
歩どまり	49
最大	49
破壊	49
ひずみ (%)	
破壊	4.9
(b) 蒸留されたが水を排除されていない (従つて少量のテトラヒドロフランを含有している) PDホモ重合では、同様な条件下で生成した固体重合体は84~92°Cの範囲内の低いTgを有していた。少量のTHFが重合体鎖中に加えられていたことが赤外分析により測定された。	
(c) 少量テトラヒドロフラン (すなわちPDの10~100容量%) は貯蔵中のPDの固体ホモ重合体へのホモ重合を抑制する。しかしながら、室温で放置するとPDの低分子量重合体又はオリゴマーが瞬間的に生成した。これらは液体であり、そこから未重合PDを蒸留により容易に分離することができた。これらの低分子量重合体はそれらの特性赤外スペクトルにより容易に同定可能であり、それらはパーフルオロジオキソール単位並びにテトラヒドロフラン単位を含有している化学構造と一致した。	
PD/TFE共重合体のコーティングとしての用途 (実施例)	



軟鋼線を濃塩酸中に挿入すると、線に対する化学的攻撃は線上での気泡の生成により10秒以内に明白となった。線を酸からとり出し、水で洗浄し、そして乾燥した。1gの125℃のTgのTFE/ PD 共重合体の20 mlの“Fluorinet Electronic Liquid” FC75(3M生成物) 中溶液を、重合体を液液体中で振ることにより製造した。線を次にこの溶液で浸漬コーティングし、そして真空炉中で90℃で乾燥した。コーティングされた線は、濃塩酸中に5～6分間挿入されたときに、攻撃されなかった。

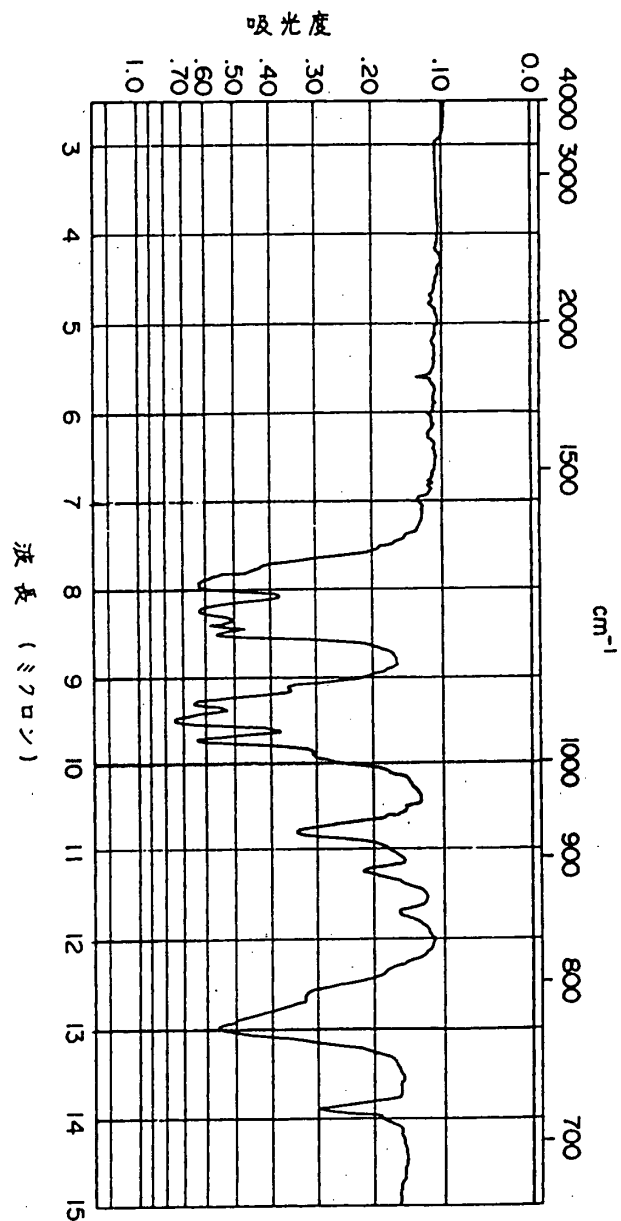
軟質木材の部分も同様にコーティングしそして

乾燥した。これを水中に5～6分間挿入すると水吸収性を示さなかった。しかしながら、コーティングされていない木材は水を10秒以内に吸収した。

#### 5 図面の簡単な説明

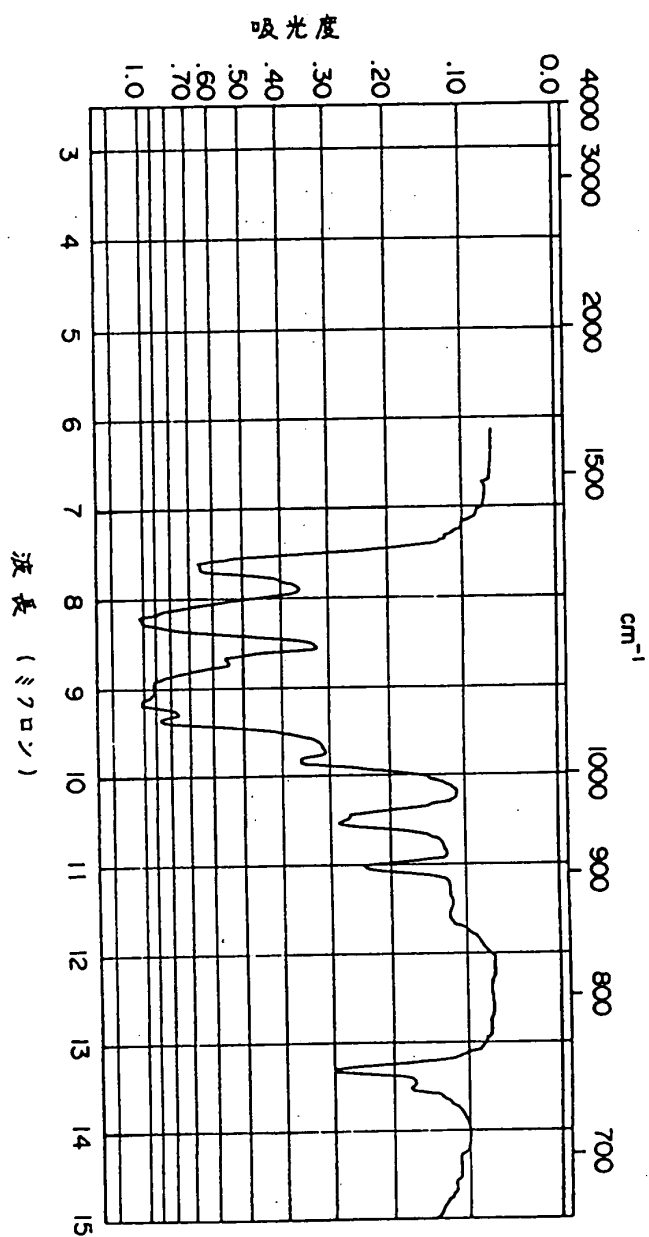
第1図は、4, 4, 5, 5-テトラクロロ-2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソランの赤外吸収スペクトルを、第2図は、4, 5-ジクロロ-2, 2, 4, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキソランの赤外吸収スペクトルを、第3図はパーフルオロ-1, 3-ジオキソールの赤外吸収スペクトルを示す。

(9)



第1図

第2図



第3図

